



TITLE:

3.Fe_xTiS₂の磁性(北海道大学理学部物理学教室,修士論文アブストラクト(1984年度))

AUTHOR(S):

吉岡, 俊博

CITATION:

吉岡, 俊博. 3.Fe_xTiS₂の磁性(北海道大学理学部物理学教室,修士論文アブストラクト(1984年度)). 物性研究 1985, 44(4): 568-570

ISSUE DATE:

1985-07-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91773>

RIGHT:

verage の領域では、ある温度で比熱の急激な落ち込みが見られ、この温度以下では、He 原子が Na^+ イオンの周辺に局在するものと考えられる。Intermediate coverage の領域では、温度の 2 乗に比例する比熱が、 ^4He の場合には 0.8 K 程度まで得られており、壁面に 2 次元的に束縛された He 内に phonon が走るものと考えられる。High coverage の領域では、 ^4He と ^3He の間に定性的な違いが見られ、0.2 K 近傍では、 ^4He に比べて ^3He の比熱の方が圧統的に大きく、コブ状の比熱が見られる。これをバルク液体 ^3He の比熱と比較すると大きさは約 10 % しかないが、温度依存性は良く似ており、Fermi 統計効果の効いた液体的な状態ではないかと考えている。

K-L Zeolite 中の He の比熱では、 ^4He と ^3He の違いは顕著ではなく、H-Y Zeolite 中 He も同様である。Silicalite 中 He の比熱測は現在進行中で、吸着量の少ない領域で他種 Zeolite の場合とは異なった比熱を得たが、この点については良く分っていない。しかしながら、Na-Y, H-Y, Silicalite の順にカチオンの影響が弱くなっていると考えられる比熱の結果を得ており、Silicalite は、He の量子的な振舞いが最も期待される substrate と考えている。

3. Fe_xTiS_2 の磁性

吉 岡 俊 博

遷移金属二硫化物 TiS_2 は hexagonal な結晶構造をもつ。C 軸に沿って…—Ti 層—S 層—S 層—Ti 層—S 層—S 層—Ti 層—…の層状構造をもち隣り合う S 層間は弱い van der Waals 力による結合である。この弱い van der Waals gap の間に層状に異種原子が入り込むこと（インターカレーション）が知られている。 TiS_2 に Fe がインターカレートした Fe_xTiS_2 は基本的に TiS_2 の結晶構造を保っており、 $x = 1/4$, $1/3$ 及び $1/2$ に Fe のサイトがオーダーした超格子構造が存在する。 $\text{Fe}_{1/2}\text{TiS}_2$ は $T_N = 138\text{ K}$ の反強磁性体である。また常磁性磁化率から求められたワイス温度は $0 \leq x \leq 0.5$ の範囲ですべて正の値をもつ。ところで、磁性原子のサイトが秩序をもたないランダムスピン系において、磁氣的相互作用に正負のものが共存している系は低温でスピンがランダムな配向をもって凍結した状態（スピングラス）が存在することが知られている。例えば、磁性不純物を希薄に含んだ合金 AuFe は、磁性原子間の相互作用は、その大きさが距離の 3 乗に反比例して減衰し、正負に振動する RKKY 相互作用であり、Fe 濃度が 1 ~ 10 % でスピングラス転移を低温で示す。また、 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{S}$ のように磁氣的相互作用の及ぶ距離が短い非金属においても、正負の磁氣的相互作用（最近接 $J_1 > 0$ 、

第2近接 $J_2 \approx -1/2 J_1$, $|J_{n \geq 3}| \ll J_1$) が存在し, $0.13 \leq x \leq 0.50$ でスピングラスが見出されており, 交流磁化率, 磁化曲線, 磁場中冷却効果, 残留磁化等の特徴的ふるまいを示す。また, 磁性原子濃度の大きいある濃度領域では, $T = T_c$ 以下で強磁性を示し, さらに低温 ($T < T_f$) で強磁性とスピングラスの混った状態 (リエントランド・スピングラス) が存在することが, 理論, 実験両面から指摘されている。Fe のサイトに秩序がない Fe_xTiS_2 は, 磁氣的相互作用に正負のものが共存するランダムスピン系であり, スピングラスのふるまいが予想される。本研究の目的は, 結晶のもつ一軸異方性の中のランダムスピン系の磁氣的ふるまいの概観を粉末多結晶試料で調べることにある。異方的ふるまいが期待されるが, 単結晶を用いた測定は行われないので, その詳細にはふれない。

測定に用いる試料は以下の手順で作製した。Ti と S を 1 : 2 の比で混合し, 真空石英管中で 600°C , 2 日間反応させた後徐冷した。この TiS_2 と Fe を 1 : x の比で混合し, 均質な試料を得るために粉碎し圧力をかけてペレット状に成型したものを Ar gas 封入石英管中で 900°C , 1 週間反応させた後, 900°C から室温に急冷した。試料の良否は, 粉末 X 線回折によって確かめた。特に, TiS_2 のストイキオメトリー及び Fe_xTiS_2 の超格子構造の有無には注意を払っている。

磁性測定に供された試料の Fe 濃度は, $0.05 \leq x \leq 0.42$ である。磁化率及び磁化を磁気天秤を用いて, 交流磁化率を Hartshorn Bridge を用いて測定した。メスバウアー効果の測定を $\text{Fe}_{0.42}\text{TiS}_2$ で, $20\text{ K} \sim$ 室温の温度範囲で行った。

$x \leq 0.15$ の磁化曲線の温度変化は, 自発磁化が存在しないことを示しており, 低温でゆるやかな S 字型磁化曲線が見られる。 $0.20 \leq x \leq 0.35$ では, やはり自発磁化はなく, 磁化曲線はすべて上に凸である。 $x \geq 0.38$ の磁化曲線は明らかに強磁性のふるまいを示す。 $x \geq 0.35$ では, 交流磁化率にカスプ様の山が見出される。 $x \geq 0.38$ では, 磁化の測定より M^2-H/M プロットを用いて決定したキュリー点 T_c 直下で, 交流磁化率は鋭い山をもつ温度変化をする。強い異方性に支配された強磁性によるふるまいと思われる。 $x = 0.10$ 及び 0.15 の磁化の磁場中冷却効果は次のふるまいを示す。零磁場冷却磁化は温度上昇と共にほぼ直線的に増加し, 交流磁化率のカスプ温度 T_g より下の温度 T_m で最大になり, $T \geq T_g$ で常磁性である。一方, 磁場中冷却磁化は $T < T_m$ でゆるやかな温度依存を示すが, ほぼ一定の値をもち, $T \geq T_m$ で零磁場冷却磁化と一致している。 $x = 0.10$ の TRM (thermo remanent magnetization) は冷却磁場の増加に伴い, 上に凸の増加を示すが, 冷却磁場が 55 KOe でも飽和しない。IRM (isothermal remanent magnetization) は零でない値をもち, TRM より小さい。 $x = 0.42$ のメスバウアースペクトルは鮮明な分裂は最低温度でも見られないが, M^2-H/M プロットで求

めた $T_c = 88 \text{ K}$ 付近で平均の内部磁場が零でなくなる。

Fe_xTiS_2 ($0.05 \leq x \leq 0.42$) の磁性は、3つの濃度領域に分けて考えることができる。
 $0.05 \leq x \leq 0.15$ では $T = T_g$ で常磁性-スピングラス転移を示していると思われる。 $0.38 \leq x \leq 0.42$ では $T < T_c$ で強磁性である。中間濃度 $0.20 \leq x \leq 0.35$ は低温で ($T \leq T_f$)。Short range には強磁性 coupling のあるクラスターガラス状態 (又はミクト磁性) ではないかと思われる。 Fe_xTiS_2 の x に対する磁氣的相図が決定された。リエントラント・スピングラスへの転移を示す積極的な結果は得られなかったが、メスバウアースペクトルの解析より平均の内部磁場の温度変化が $30 \sim 40 \text{ K}$ 付近でなめらかでない増加を示しているようでもあり、この温度より低い温度でリエントラント・スピングラスかもしれない。

4. $\text{NH}_4\text{Br}_{0.23}\text{Cl}_{0.77}$, NH_4Cl , NH_4Br の3次弾性定数

上 西 理 玄

NH_4Cl , NH_4Br は、 NH_4^+ の配向 A・B (Fig 1) に関して無秩序な立方晶 (β 相) からそれぞれ ferro 的な秩序相である立方晶 (δ 相), antiferro 的な秩序相である正方晶 (γ 相) へ相転移する。これらの混晶に対しての相図を Fig 2¹⁾ に示す。この系の2次弾性定数 ($c_{11} - c_{12}$)/2 は、2つの物質で異なった温度変化をすることが、報告されており (Fig 3), 2つの相転移の秩序度の対称性と関係づけられて説明されている。従って次の高次項の係数である3次弾性定数 (TOE) が、相転移点近傍で NH_4Cl , NH_4Br の秩序度の対称性を反映した特徴ある温度依存性を示すことが、期待される。実際、山下、達崎は²⁾, NH_4Cl , NH_4Br の β 相において TOE の測定を行い、TOE が、それぞれの物質で異なる温度変化することを見つけた。(Fig 4, 5) NH_4Cl と NH_4Br は、異なる相転移をするのでこの混晶の TOE が、どのような温度変化をするかは興味ある問題である。

本研究では、 $\text{NH}_4\text{Br}_{0.23}\text{Cl}_{0.77}$ に対して TOE を測定し、 NH_4Cl , NH_4Br の結果と比較した。また測定した TOE から弾性波の非調和性と関係ある音響モード Grüneisen parameter r を計算し、 NH_4Cl , NH_4Br の同じ量と比較した。

実験

試料は、水溶液から蒸発法で作製した $\text{NH}_4\text{Br}_{0.23}\text{Cl}_{0.77}$ である。相図から興味ある $x = 0.5$ 付近の試料は、作れなかった。TOE C_{111} , C_{112} , C_{123} の温度変化を求めるため静水圧下